PCT/EP 99/06581
09/786791

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

REC'D 18 OCT 1999
WIPO PCT

EP 99/06581

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 AOUT 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE
SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

N° 55 -1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 0 9 SEP. 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 98 11396

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT ST

DATE DE DÉPÔT 0 9 SEP. 1998

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET NUSS
10 rue Jacques Kablé
67080 STRASBOURG CEDEX

n° du pouvoir permanent | références du correspondant | téléphone
B16905 SZ/LD

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

X brevet d'invention ☐ demande divisionnaire ☐ demande initiale ☐ brevet d'invention ☐ certificat d'utilité n° date

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

Établissement du rapport de recherche ☐ différé X immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Catalyseur bifonctionnel polyvalent et procédés d'obtention d'un tel catalyseur

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

Forme juridique

Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s) Pays

4 rue Blaise Pascal
67000 STRASBOURG

FR

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui X non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine | numéro | date de dépôt | nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire)

L.NUSS C.P.I. (B, MDM) n° 92-1184

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

M.C. JACQUEMIN

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE
26bis, rue de Léningrad 75800 Paris Cédex Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

D16905 SZ/CD

Division Administrative des Brevets

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° d'enregistrement national

98 11396

Titre de l'invention :

Catalyseur bifonctionnel polyvalent et procédés d'obtention d'un tel catalyseur

Le(s) soussigné(s)

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
(Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel)
4 rue Blaise Pascal
67000 STRASBOURG
FRANCE

désigne (nt) en tant qu'inventeur (s) *(indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)* :

1. KATRIB Ali
 20 rue d'Oslo
 67000 STRASBOURG
 FRANCE

2. MEY Damien
 54 rue de la Ganzau
 67100 STRASBOURG
 FRANCE

3. MAIRE Gilbert
 28 rue Kellermann
 67500 HAGUENAU
 FRANCE

NOTA : *A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.*

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le Président de L'U.L.P.
J.Y. MERINDOL
par délégation
Le Vice-Président Recherche
et Formation Doctorale
B. EHRESMANN

27 NOV. 1998

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

CUMENT COMPORTANT DES MOD[redacted]CATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
1-7,12,13,16			RM	8/12/98	GS - 15 DEC. 1998

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifées).

DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine de la catalyse, en particulier celui de la catalyse hétérogène.

Elle a pour objet un système catalytique à base d'oxydes métalliques du type MO_2.

Elle a également pour objet un procédé d'obtention de tels systèmes catalytiques ainsi que l'application de ces systèmes dans l'industrie chimique, en particulier en pétrochimie, dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation, d'hydrogénation et/ou d'hydrogénolyse des composés organiques saturés et/ou insaturés.

Dans l'industrie chimique, la plupart des réactions sont accélérées par des catalyseurs qui ont pour fonction de permettre le déroulement de celles-ci, dans des conditions de température et de pression économiquement rentables.

On connaît déjà, dans le domaine de la catalyse hétérogène (ou catalyse de contact), quatre grandes classes de catalyseurs :

- les métaux purs (4e, 5e, et 6e périodes des métaux de transition),
- les oxydes de métaux de transition ou de certains éléments lourds présentant plusieurs degrés d'oxydation stables,
- les oxydes solides des métaux des deux premières colonnes I A et II A du tableau périodique (oxydes basiques), et
- des métaux et non-métaux légers des colonnes III B, IV B et V B (oxydes acides).

A l'intérieur de ces différentes catégories, on peut encore distinguer, de par leur mode de mise en forme, deux sous-catégories : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés, c'est-à-dire dont la phase active est déposée sur un support.

Dans l'industrie chimique en général, les oxydes acides (alumine, silice, souvent associées, zéolithes) catalysent principalement les réactions de déshydratation et d'hydratation, d'isomérisation, d'alkylation et de craquage des molécules organiques.

Certains oxydes peuvent catalyser en même temps des réactions redox et des réactions acido-basiques : ce sont des catalyseurs bifonctionnels (reformage des essences, synthèse du butadiène).

Dans l'industrie pétrochimique en particulier, l'emploi de catalyseurs dans les procédés d'isomérisations permet l'obtention de coupes d'hydrocarbures ayant un indice d'octane suffisamment élevé pour être directement utilisables.

Cependant, les catalyseurs actuellement utilisés pour les types de réactions citées ci-dessus présentent encore beaucoup trop d'inconvénients, dont certains majeurs.

En effet, une grande partie des catalyseurs connus incorporent des métaux nobles tels que, notamment, le platine, le palladium ou l'iridium. La teneur, même minime, en de tels métaux des catalyseurs connus ainsi que les difficultés de leur recyclage expliquent les prix élevés voire prohibitifs de tels systèmes.

De plus, les recherches visant à remplacer les métaux nobles par des métaux moins coûteux pour obtenir de nouveaux composés catalytiques efficaces n'ont pas apporté de solutions entièrement satisfaisantes à ce jour.

En particulier, les catalyseurs métalliques supportés, bien connus pour leur activité en terme d'hydrogénolyse et d'isomérisation, ont fait l'objet d'études sur la substitution des métaux nobles par, notamment, des oxydes de métaux de transition.

Toutefois, les performances physico-chimiques en termes de conversion, de sélectivité, de durée de vie et de recyclabilité des catalyseurs proposés au terme de ces études ne sont toujours pas à la hauteur des attentes des industriels, ce qui est d'autant plus dommageable que bon nombre de ces nouveaux catalyseurs ne sont souvent utilisables que pour une quantité restreinte de composés et ne catalysent qu'un certain nombre de réactions spécifiques. De plus, le développement d'un catalyseur sur mesure est généralement aléatoire, long et coûteux.

En ce qui concerne les catalyseurs bifonctionnels, il faut noter que le caractère acide est apporté par le support, qui est à l'heure actuelle généralement une alumine acide ou chlorée, voire une zéolithe, alors que le caractère métallique est apporté par le métal déposé. La présence obligatoire de deux substances actives différentes entraîne à son tour des problèmes d'autant plus importants que ces substances actives sont différentes, tels que des problèmes de fabrication (surcoût, incompatibilité entre les matériaux ou leurs traitements...), d'utilisation (domaines de stabilité ou d'utilisation optimale incompatibles...), etc.

Des propriétés de craquage ont déjà été mises en évidence pour les carbures de tungstène et de molybdène, ainsi que pour les métaux correspondants (A. Katrib et al., Catal. Let. 38 (1996) 95), et il a été montré que l'introduction

d'oxygène semblait conduire à la formation d'oxycarbures de type WO_xC_y apportant une fonction isomérisante supplémentaire.

Une identification, notamment par spectroscopie de photoémission X, des espèces effectivement actives, a permis d'établir que seuls MoO_2 et WO_2 avaient une activité isomérisante (A. Katrib et al., J. Electron. Spectro. Relat. Phenomena 76 (1995) 195, et J. Chim. Phys. 94 (1997) 1923). Par ailleurs, l'existence de l'espèce oxycarbure, WO_xC_y a pu être écartée. Il a été montré que le métal W ou Mo offrait des possibilités de craquage, alors que les espèces WO_3 et MoO_3 étaient catalytiquement inactives vis-à-vis des hydrocarbures saturés.

Certains travaux réalisés sur les mêmes catalyseurs déposés sur alumine (W. Grünert et al. Catal. 107 (1987) 522) ont montré que cette dernière stabilisait fortement l'oxyde WO_3. Il est donc difficile de former WO_2, qui est responsable de l'activité catalytique, sur un tel support, en particulier à cause de l'interaction entre les électrons libres de l'oxyde WO_2 et ceux de l'oxygène du support.

Dans les catalyseurs d'isomérisation, on peut citer notamment les travaux de Martin, Marci et al. (C. Martin et al. Catal. Let. 49 (1997) 235) qui décrivent l'ensemble des techniques expérimentales permettant de caractériser ce type de catalyseurs. De plus, Vermaire et Van Berge (J. catal. 116 (1989) 309) ont orienté leurs travaux sur la préparation de catalyseurs d'isomérisation, soulignant entre autres l'influence du pH, qui reste cependant beaucoup moins importante sur TiO_2 que sur Al_2O_3. Ces derniers ont, par ailleurs, proposé un mécanisme permettant d'interpréter la stoechiométrie 1:1 lors de l'adsorption de l'oxyde WO_3 sur des sites de type Ti-O-Ti, et ont montré l'importance d'une monocouche de WO_3 déposée sur TiO_2. Celle-ci correspond, selon eux, à la charge maximale de tungstène que peut accumuler TiO_2 lorsqu'il est placé, pour l'imprégnation, dans une solution de précurseur à pH = 2. Rondon, Houlla et Hercules ont cependant établi que cette charge maximale dépendait du pH de la solution d'imprégnation (Surf. Interface Anal. 26 (1998) 329).

Les travaux de Yamaguchi, Tanaka et Tanabe (J. Catal. (1980) 442) ont montré que l'activité des catalyseurs à base de tungstène considérés, atteignait une valeur limite, pour une teneur initiale en WO_3 de 8 % (molaire). Cette quantité correspond en fait au triple de la monocouche identifiée précédemment. Ils ont de plus corrélé cette activité à l'acidité qui survient lors du mélange des deux oxydes TiO_2 et WO_3. Cette acidité, au sens de Lewis, est interprétée par l'accumulation de charges électriques positives sur le tungstène, selon la théorie

établie par Tanabe et al. (Bull. Chem. Soc. Japan 47 (1974) 1064). Il est alors possible, en présence d'eau, d'accéder à une acidité de Brönsted.

Enfin, Hino et Arata (Bull. Chem. Soc. Japan 67 (1994) 1472), ont préparé des superacides solides, par imprégnation d'hydroxydes de titane par WO_3. Il ne s'agit pas à proprement parler du dépôt de WO_3 sur un support puisque le support (TiO_2) est obtenu par calcination de l'hydroxyde correspondant, après imprégnation de l'espèce tungstique. L'application de ces catalyseurs pour les réactions d'isomérisation n'y est pas envisagée.

Le problème posé à la présente invention consiste donc à fournir un catalyseur bifonctionnel bon marché, qui soit à la fois stable, polyvalent et performant.

A cet effet, elle a pour objet un catalyseur bifonctionnel polyvalent, caractérisé en ce qu'il contient, sur un support en TiO_2, un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type MO_2 obtenus par réduction du ou des oxydes MO_3 correspondants. Préférentiellement, le ou les métaux formant le ou les oxydes MO_2 sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.

L'invention sera mieux comprise, grâce à la description ci-après, qui se rapporte à des modes de réalisation préférés, donnés à titre d'exemples non limitatifs, et expliqués avec référence aux dessins schématiques annexés, dans lesquels :

la figure 1 représente, de manière schématique, un exemple d'installation de préparation et d'étude d'un catalyseur selon l'invention, dénommé ci-après "bâti catalytique" ;

la figure 2 représente un diagramme montrant l'activité comparée du mélange mécanique non calciné et calciné des catalyseurs C1 et C2 en fonction du temps de réduction (molécule sonde : méthyl-2 pentane) et ;

la figure 3 représente un diagramme montrant le palier d'activité et la stabilisation du catalyseur C4 (tests réalisés avec le méthyl-2 pentane).

Conformément à l'invention, le catalyseur bifonctionnel polyvalent est formé par un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type MO_2 déposés sur un support en TiO_2, le ou lesdits oxydes MO_2 étant obtenus par réduction du ou des oxydes MO_3 correspondants.

Le ou les métaux formant le ou les oxydes MO_2 sont préférentiellement choisis dans le groupe formé par W et Mo de sorte que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de tungstène WO_2 ou le dioxyde de molybdène MoO_2. Bien entendu, des mélanges entre les oxydes de tungstène et de molybdène précités sont possibles.

Il a été trouvé de manière surprenante et inattendue, qu'une réduction in situ de l'oxyde de départ, qu'il s'agisse de MO_3 ou de MO_2, est toujours nécessaire pour observer une activité catalytique. En effet, même en partant du dioxyde ou du métal M pur, il existe toujours une pellicule de trioxyde en surface qu'il est nécessaire de réduire pour observer une activité catalytique.

A titre d'exemple non limitatif, l'activité isomérisante de WO_2 peut ainsi être interprétée par le caractère bifonctionnel de cette espèce, analogue à celui des catalyseurs métalliques supportés.

En effet, cet oxyde se comporte comme le platine supporté sur une alumine acide, l'espèce W^{4+} (WO_2) possédant deux électrons libres, contrairement à W^{6+}.

Les deux électrons libres précités conduisent, d'une part, à la formation de liaisons σ entre les entités WO_2 et donc à un alignement des atomes de tungstène. D'autre part, ils conduisent à la formation de liaisons π entre deux atomes de tungstène dans deux sites WO_2 voisins. La délocalisation de ces électrons π confère à l'oxyde son caractère métallique, ce qui permet les fonctions d'hydrogénation et/ou de déshydrogénation et la dissociation de l'hydrogène (molécule de dihydrogène H_2).

Les électrons libres précités peuvent être mis en évidence par une présence de densité d'état au niveau de Fermi sur les spectres de spectroscopie de photoémission UV ou X. Il est ainsi possible de distinguer deux longueurs de liaison W-W différentes dans WO_2, selon qu'il existe ou non une liaison π entre ces deux atomes. Par ailleurs, la protonation des atomes d'oxygène de surface conduit à la formation de sites acides (au sens de Brönsted) au sein du matériau : ceux-ci assurent les fonctions d'isomérisation, c'est-à-dire le déplacement de chaînes hydrocarbonées.

Le choix de TiO_2 comme support est essentiel au sens de la présente invention et apporte de nombreux avantages importants aux composés catalytiques de la présente invention.

En effet, le dioxyde de titane se présente sous deux variétés cristallines (A. D. Wadsley, rev. Pure Appl. Chem. 5 (1955) 165), respectivement dénommées anatase et rutile, qui correspondent chacune à un empilement tétragonal, mais de paramètres de maille différents.

Or, les inventeurs ont constaté que la forme rutile correspondait également à la structure cristalline de WO_2 (structure rutile déformée). Ainsi les deux oxydes, TiO_2 et WO_2 présentent sensiblement la même structure cristalline avec des paramètres géométriques voisins.

Conformément à la présente invention, le ou les oxydes métalliques MO_3 réduits en MO_2 peuvent être déposés sur le support en TiO_2 seul, ou sur un support en TiO_2, lui-même déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2.

Ainsi par exemple, on prévoit de déposer le dioxyde de titane, dont la surface spécifique lorsqu'il est utilisé seul est de l'ordre de 57 m^2/g et qui sert de support aux oxydes métalliques, préférentiellement sur de la silice SiO_2 ou de l'alumine Al_2O_3, ces substrats ayant des surfaces spécifiques de l'ordre de 180 m^2/g.

L'activation du catalyseur, par le biais de la réduction de l'oxyde MO_3 en oxyde MO_2, est un second élément essentiel de la présente invention.

En effet, initialement, le métal, par exemple le tungstène, est présent sous forme de trioxyde MO_3 (inactif) sur tous les catalyseurs préparés. Ces derniers nécessitent donc une réduction sous hydrogène du trioxyde MO_3 en MO_2, afin d'activer le catalyseur. Cette réduction peut être réalisée directement sur le bâti catalytique 1, tel que représenté schématiquement à la figure 1 annexée.

Sur cette figure 1, on voit que les gaz utilisés sont initialement purifiés, en circulant sur un premier piège 2, qui réduit les éventuelles traces d'oxygène en eau, cette dernière étant ensuite piégée en passant sur une zéolithe. Les débits sont régulés à l'aide de débitmètres volumiques 3 de type "tylan" et un débitmètre de Brookes 4 permet un contrôle supplémentaire.

Le flux gazeux circule tout d'abord à travers les compartiments de référence des catharomètres 5, 5'. Il traverse ensuite un second piège 6, réfrigéré par exemple à l'azote liquide, au passage duquel se fait l'injection éventuelle d'un hydrocarbure destiné à être transformé dans une réaction catalysée par le catalyseur de la présente invention. Le mélange ainsi constitué passe ensuite sur le catalyseur 7, placé dans un four 8. Le passage sur le catalyseur est repéré par deux catharomètres 5, 5', placés respectivement avant et après le four 8. A la sortie du four 8, un hydrogénateur 9, comportant du platine Adams 10 chauffé, permet de ne diriger que des hydrocarbures saturés vers le chromatographe 11 par le biais de la vanne 12. Les paramètres physiques de la réaction de réduction (température et pression) sont mesurés par les thermocouples T et les capteurs de pression P. L'ensemble du dispositif 1 est géré par un ordinateur 13 relié à un moyen 14 d'enregistrement des données.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la réduction se fait sous un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène et à une température comprise entre 380 et 550 °C, pendant au moins 6 heures, pour un débit de gaz

compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min, et contenant en volume entre 90 % et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène. Dans ces conditions, l'activité catalytique apparaît à partir de 6 heures de réduction.

Dans un autre mode de réalisation, particulièrement pratique pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise, la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur. A titre d'exemples non limitatifs, de tels composés hydrocarbonés gazeux destinés à réagir avec ledit catalyseur peuvent être le méthyl-2 pentane, le n-heptane, le méthyl-4 pentène-1...

Egalement à titre d'exemple, le composé hydrocarboné gazeux peut être présent dans le mélange sous une pression partielle comprise entre 5 torrs et 15 torrs, de préférence égale à 6 torrs.

D'une manière avantageuse, le ou les oxydes MO_3 sont déposés en couches atomiques sur le matériau support avant d'être réduits en MO_2, cette réduction n'affectant pas le nombre de couches atomiques.

Pour obtenir les meilleurs résultats catalytiques possibles en termes de sélectivité et de conversion, le nombre de couches atomiques de MO_2 présentes sur le matériau support est compris entre 1 et 8, et préférentiellement égal à 5. Ceci correspond dans la pratique à des catalyseurs contenant de 5,4 à 27 % en masse de MoO_3, soit l'équivalent de 4,8 à 24 % en masse de MoO_2 ou entre 6 et 30 % en masse de WO_3, soit l'équivalent de 5,7 à 28 % en masse de WO_2.

Conformément à une première variante de réalisation, un catalyseur selon l'invention est obtenu par simple mélange mécanique de MO_3 et de TiO_2.

Ainsi, selon un premier procédé d'obtention conforme à la présente invention, on effectue les étapes suivantes consistant à :

- préparer un mélange mécanique d'un ou plusieurs oxydes MO_3 avec du TiO_2 ou du TiO_2 déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2, ledit mélange ayant une teneur en métal M comprise entre 5 % et 25%, et préférentiellement égale à 22 %,
- broyer le mélange obtenu à l'étape précédente, et
- réduire, de préférence à 460 °C, le ou les oxydes MO_3 ainsi déposés en oxydes MO_2 correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes MO_3.

De cette manière, l'étape de dépôt de l'oxyde ou des oxydes MO_3 se fait en mélangeant mécaniquement le ou les oxydes MO_3 broyés avec le TiO_2 ou

le TiO_2 déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2 (par exemple, SiO_2) qui joue le rôle de support.

On décrira ci-après, de manière plus précise, un exemple de procédé d'obtention d'un catalyseur selon l'invention par mélange mécanique de WO_3 avec TiO_2.

Le catalyseur est obtenu en broyant au mortier un mélange de trioxyde de tungstène calciné pendant 16 heures à 500 °C et de dioxyde de titane (P25 - Degussa).

Caractéristiques du support (TiO_2) :

Volume poreux = 0,0005 l/g

Surface spécifique = 50 m^2/g

Un premier catalyseur C1 a été préparé, dont la teneur en tungstène correspond à une monocouche atomique de WO_3 déposée sur TiO_2. La quantité de WO_3 nécessaire est déterminée à partir des paramètres de la maille cristalline de WO_3 selon les valeurs indiquées dans le tableau 1 suivant :

	Masse [g]	Teneur finale en oxyde (% mass./ % mol.)	Masse de métal (W/Ti) [g]	Teneur en métal (% mass.)
TiO_2	1	92,85 % / 97,5 %	0,599	55,66 %
WO_3	0,077	7,15 % / 2,5 %	0,061	5,67 %
Total	1,077	100 %		

Tableau 1 : Teneurs en oxydes et en métal prévues pour le catalyseur C1.

Un second catalyseur C2 a été préparé en calcinant le précédent (catalyseur C1) pendant 16 heures à 500 °C. Ce traitement de calcination est similaire à celui de la calcination consécutive à l'imprégnation qui sera décrite plus loin. L'étude de ces catalyseurs a permis de mettre en évidence les modifications qui peuvent survenir lors de cette étape de calcination : frittage ou diffusion des espèces à l'état solide (voie céramique).

Dans un second mode de réalisation pratique préférentiel, le catalyseur selon la présente invention est un catalyseur déposé sur un support.

Le procédé d'obtention d'un catalyseur selon ce mode de réalisation est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- laver le support brut, le sécher puis le calciner,
- broyer le solide obtenu, puis le tamiser,

-déposer l'oxyde ou les oxydes MO_3 sur le matériau support constitué par du TiO_2 ou du TiO_2 déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2, par imprégnation dudit matériau support avec une solution d'un ou plusieurs sels du métal M,

- calciner le produit obtenu pour donner lieu à la formation du ou des oxydes MO_3, et

- réduire, de préférence à 510 °C, le ou les oxydes MO_3 en oxydes MO_2 correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes MO_3.

Dans un mode préféré, seules les particules de diamètre compris entre 80 µm et 400 µm sont conservées à l'issu du tamisage.

Conformément à une caractéristique de l'invention, l'imprégnation du ou des sels du métal M se fait pendant 2 à 4 heures, de préférence 3 heures, à une température comprise entre 50 °C et 90°C, de préférence à 70 °C.

Conformément à une autre caractéristique de l'invention, on utilise comme sel de tungstène ou de molybdène pour l'obtention de WO_3 puis WO_2 ou de MoO_3 puis MoO_2, préférentiellement du $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5\ H_2O$ respectivement du $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$.

Comme il sera détaillé ci-après, l'imprégnation du matériau support peut se faire à pH contrôlé ou pas. Par ailleurs, selon une autre caractéristique de l'invention, l'imprégnation du matériau support se fait à pH constant compris entre 1 et 4, de préférence à un pH égal à 2.

Selon la variante de réalisation la plus préférée qui sera détaillée plus loin, il peut être prévu que la solution de sel de métal soit en excès par rapport au support qui doit être imprégné, ledit excès étant évaporé après l'imprégnation dans une étuve à une température comprise entre 80 °C et 120 °C, de préférence à 100 °C, pendant 10 à 14 heures, de préférence pendant 12 heures.

Pour tous les procédés d'obtention de la présente invention, le nombre de couches atomiques d'oxyde(s) MO_3 déposées sur le matériau support est avantageusement compris entre 1 et 8, et de préférence égal à 5 et comme pour les catalyseurs, le ou les métaux formant le ou les oxydes MO_2 dans les procédés selon la présente invention sont préférentiellement choisis dans le groupe formé par W et Mo.

Dans les procédés connus d'imprégnation à sec, on dissout le précurseur dans une solution qui occupe exactement le volume poreux du support traité. Compte tenu des faibles masses de TiO_2 utilisées, ainsi que du faible volume poreux de TiO_2 (0,5 cm^3/g) un nouveau procédé d'obtention d'un

catalyseur par la mise en oeuvre d'une technique d'imprégnation par excès a été mis au point dans le cadre de la présente invention.

Un tel procédé d'imprégnation par excès de solution est décrit dans les travaux de Wang et Hall (J. Catal. 77 (1982) 232). Il consiste à éliminer par filtration l'excès de solution contenant le précurseur du tungstène (paratungstate d'ammonium) et qui a été mise en contact avec le support.

Cependant, les inventeurs ont trouvé que seule une imprégnation réalisée à un pH suffisamment acide, permet d'observer une activité catalytique significative pour les produits catalytiques issus de ce procédé.

On décrira ci-après de manière plus précise un exemple de procédé de préparation d'un catalyseur de tungstène supporté par imprégnation humide à pH non contrôlé.

Dans ce procédé, la solution contenant le précurseur occupe un volume bien supérieur au seul volume poreux. Les quantités de paratungstate d'ammonium nécessaires au dépôt d'une et de cinq monocouches atomiques de WO_3 respectivement, ont ainsi été dissoutes dans de l'eau distillée, les solutions ainsi obtenues étant alors mises au contact de TiO_2. Deux cas de figure se présentent alors.

Pour le catalyseur C3 sur lequel on souhaitait déposer une monocouche atomique, l'excès de solution a été éliminé par filtration. Le catalyseur a ensuite été séché à l'étuve (110 °C), puis calciné à 500 °C.

Pour le second catalyseur C4 sur lequel on souhaitait déposer l'équivalent de cinq couches, la solution d'imprégnation a été éliminée par évaporation. Ceci correspond à la variante préférée du procédé d'imprégnation dérivé de celui proposé par Ipatieff et al. Le catalyseur a ensuite été traité comme le précédent (séchage et calcination). Le tableau 2 suivant donne, à titre d'exemple, les quantités utilisées pour le catalyseur C4.

	Masse (oxydes) [g]	Teneur (oxydes)	Masses (métal) [g]	Teneur (métal)
TiO_2	1	72,2 %	0,599	43,24 %
WO_3	0,385	27,8 %	0,305	22,06 %
Total	1,385	100 %		

Tableau 2 : Teneurs en oxydes et en métaux prévues pour le catalyseur C4

On a constaté pour C3 que les teneurs en tungstène théoriques n'ont été que partiellement atteintes : l'écart mesuré entre la teneur en métal souhaitée, et la teneur réellement atteinte permet de tenir compte des pertes dues à la mise en oeuvre de ce mode de réalisation lors de la prochaine préparation.

Une autre technique d'imprégnation, par excès de solution mais à pH contrôlé, est dérivée des travaux de Rondon et al. ainsi que de ceux de Wang et Hall.

On décrira ci-après de manière plus précise un exemple de procédé de préparation d'un catalyseur de tungstène supporté par imprégnation humide à pH contrôlé.

Préparation du support : le support brut est tout d'abord lavé. Il est ensuite séché, puis calciné à 500 °C. Le solide obtenu est broyé au mortier ; seules les particules de diamètres compris entre 80 et 400 µm sont conservées.

Imprégnation : le précurseur du tungstène utilisé est le paratungstate d'ammonium (Prolabo) : $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, 5 H_2O. L'utilisation de ce sel permet de conduire uniquement à la formation de WO_3 après calcination.

Deux solutions de paratungstate d'ammonium 0,005 M, dont les pH initiaux ont été ajustés à 4 et à 2 respectivement, par ajout de NH_4OH et HNO_3 4M ont été préparées. 40 ml de chacune des deux solutions ont été mis en contact, à température ambiante et sous agitation pendant 5 heures, avec 800 mg de TiO_2 préparé comme ci-dessus.

On a veillé à ce que les valeurs initiales des pH de chaque solution soient conservées pendant toute la durée de l'imprégnation. Après la période d'imprégnation d'environ 3 heures à 70 °C, l'excès de solution a été éliminé par évaporation, et les catalyseurs séchés à l'étuve à une température d'environ 100 °C à 110 °C pendant environ 12 heures. Ils ont ensuite été calcinés pendant 15 à 16 heures à 500 °C. On obtient à partir de la deuxième solution (pH égal à 2), après réduction à 510 °C pendant 40 heures, le catalyseur C4.

Il faut également noter que dans ces conditions, la concentration en métal de la solution de précurseur métallique varie peu au cours de l'imprégnation. On peut noter, à titre indicatif, que la fixation d'une monocouche atomique de WO_3 conduit à un appauvrissement en tungstène de la solution de paratungstate d'ammonium d'environ 10 %.

Les meilleurs résultats catalytiques ont été relevés sur les catalyseurs imprégnés par le procédé dérivé du procédé "Ipatieff" (J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 533), dans lequel l'excès de solution est éliminé par évaporation.

Bien entendu, un catalyseur à base de molybdène peut être obtenu sur le même schéma que celui utilisé dans l'exemple du catalyseur à base de tungstène.

Tests catalytiques

Afin d'évaluer les capacités des catalyseurs synthétisés, des tests catalytiques ont été effectués sur le bâti représenté schématiquement sur la figure 1, ce bâti servant également dans la réduction des oxydes.

Un hydrocarbure comme le méthyl-2 pentane a été utilisé comme molécule sonde pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise. La réaction a toujours été effectuée à 350 °C, excepté dans le cas où la réduction a eu lieu à une température inférieure : dans ce cas, la température de réaction était la température de réduction.

L'hydrocarbure éventuellement ajouté au flux d'hydrogène est injecté dans un piège réfrigéré à l'anisole fondant (-37,5 °C), ce qui permet d'assurer une pression partielle en hydrocarbure d'environ 5 torrs. Le flux d'hydrogène utilisé était de 0,03 l/min, de façon à assurer un temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur d'environ 6 minutes.

En sortie du réacteur, le mélange d'hydrogène et d'hydrocarbure est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en ligne. A cette fin, une colonne capillaire de 50 m de long et de 0,53 mm de diamètre intérieur a été employée. Celle-ci est éluée à l'hélium (0,00122 l/min, soit une vitesse linéaire de 0,0927 m/s), la phase stationnaire étant constituée de diméthylpolysiloxane.

Le programme de température appliqué à la colonne comprend un premier palier de 20 mn à 35 °C, suivi d'une montée en température linéaire à raison de 25 °C/min, puis un troisième palier à 110 °C pendant 30 min.

Le chromatographe utilisé est muni d'un détecteur à ionisation de flamme, alimenté par un mélange air/hydrogène, et stabilisé à 200 °C, alors que l'injecteur est maintenu à 150 °C.

Le spectre obtenu par CPG est ensuite dépouillé afin de permettre le calcul des distributions des produits, de la sélectivité et de l'activité, ainsi que des vitesses de réaction.

Etude des catalyseurs C1 et C2 obtenus par mélange mécanique (teneurs en tungstène correspondant à une monocouche de WO_3 sur TiO_2)

L'étude du comportement des catalyseurs, auxquels ont été appliqués des paliers d'une heure à des températures croissantes, montre qu'une activité significative n'est observable qu'à une température de réduction de 460 °C. Les catalyseurs ont donc été étudiés en fonction du temps de réduction à 460 °C. Les

courbes de la figure 2 rassemblent l'essentiel des résultats concernant le catalyseur avant et après calcination pendant 12 h à 500 °C.

La figure 2 montre également l'influence de l'étape de calcination dans la préparation du catalyseur, qui est responsable d'une baisse de l'activité pour des temps de réduction importants. Toutefois, les deux catalyseurs C1 et C2 présentent une sélectivité en isomérisation très élevée proche de 90 %.

Etude du catalyseur supporté C3 (dépôt de l'équivalent d'une monocouche de WO_3), obtenu par imprégnation à pH non contrôlé.

Comme dans les cas précédents, le catalyseur a tout d'abord été soumis à des paliers d'une heure à des températures croissantes. Le catalyseur a ainsi été testé dans une gamme de températures, variant de 380 °C à 700 °C. Toutefois, les inventeurs n'ont pas relevé de valeurs de conversion comparables à celles obtenues pour le catalyseur C4 étudié ci-après.

A ce sujet il convient d'observer que le fait d'opérer à des températures aussi élevées que 700 °C peut conduire à l'obtention de TiO_2 sous forme rutile.

Etude du catalyseur supporté C4, obtenu par imprégnation à pH contrôlé et évaporation de l'excès de solution.

Des tests (cf. figure 3) ont aussi été réalisés sous flux d'hydrogène, sur 50 mg de catalyseur, et en imposant une pression partielle de méthyl-2 pentane (molécule sonde) de 6,7 torrs. La température de réaction de départ était de 350 °C. Dans un premier temps, l'évolution de la surface en fonction du temps de réduction jusqu'à 2400 minutes a été étudiée. Sur la figure 3, certains points de mesure correspondent à une température de réduction différente de 460 °C, cette température étant alors reportée sur le graphique.

Dans un deuxième temps, l'activité lors de paliers successifs, à des températures décroissantes de 510 °C à 250 °C a été mesurée.

Par ailleurs, l'activité du catalyseur C4 a également été testée à différents stades du processus, pour l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 (cf. tableau 4).

Lorsque la charge métallique est portée à 22 % de tungstène, soit l'équivalent de cinq couches atomiques (catalyseur C4), les valeurs observées sont respectivement de 8 % et 95 %, pour la conversion et la sélectivité. A charge métallique égale, l'imprégnation du support à pH acide permet d'augmenter la valeur de la conversion.

De plus, il est possible d'atteindre toutes les valeurs de conversion entre 0 et 75 %, en faisant varier la température de réaction entre 300 et 510 °C.

Ceci s'accompagne alors d'une chute de la sélectivité en isomérisation : aux taux de conversion très faibles, elle est proche de 100 %, alors qu'elle n'est plus que de 4,5 % à 510 °C pour une conversion de 75 % (cf. tableau 3).

Une fois que le catalyseur est préparé sous hydrogène à une température de réduction donnée, on peut obtenir des produits différents pour un réactif donné en changeant uniquement la température de la réaction.

Exemple 1 : Catalyseur C4 (5 couches) préparé après réduction sous hydrogène à 510 °C pendant 40 heures ; réactif : méthyl-2 pentane.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

T réaction °C	Activité %	Sélectivité en isomères %
350	8	95
330	3,6	97
300	1,2	100
315	2,3	98
380	12	81
350	8	94
400	15	68
420	16	49
460	26	15
510	75	4,5

Tableau 3 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en fonction de la température de réaction pour le catalyseur C4 (5 couches).

Les températures indiquées dans le tableau 3 sont classées par ordre chronologique de haut en bas, la première température (350°C) correspondant donc à la première température de réaction testée.

On observe qu'un retour à 350°C (6ème valeur) entraîne un retour sensiblement aux mêmes valeurs d'activité et de sélectivité en isomères (respectivement 8% et 94 % contre 8% et 95 %) trouvées pour la même température lors de la première mesure : le système catalytique est donc parfaitement stable.

Exemple 2 : Catalyseur C4 (WO_3 (5 couches)/TiO_2) ; réactif : méthyl-4 pentène-1.

Les résultats concernant l'évolution de l'activité et de la sélectivité en fonction de la température de réaction pour le catalyseur C4 vis-à-vis de cette nouvelle molécule sonde sont résumés dans le tableau suivant :

T réaction °C	Activité %	Sélectivité en isomères %
350	58	92
250	57	90

Tableau 4 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en fonction de la température de réaction pour le catalyseur C6.

Des résultats comparables sont obtenus dans le cas du MoO_3 / TiO_2.

Les catalyseurs de la présente invention sont particulièrement utiles dans le domaine de la chimie organique et en particulier dans la pétrochimie.

Les catalyseurs décrits dans la présente invention peuvent intervenir dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques saturés, en particulier d'alcanes ainsi que dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation, d'hydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques mono ou poly-insaturés, en particulier d'alcènes ou d'alcynes.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés aux dessins annexés. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

Feuille avant rectification

REVENDICATIONS

1. Catalyseur bifonctionnel polyvalent, caractérisé en ce qu'il contient, sur un support en TiO_2, un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type MO_2 obtenus par réduction du ou des oxydes MO_3 correspondants.

2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les métaux formant le ou les oxydes MO_2 sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.

3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de tungstène WO_2.

4. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de molybdène MoO_2.

5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ou les oxydes métalliques MO_3 réduits en MO_2 sont déposés sur un support en TiO_2 lui-même déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2.

6. Catalyseur selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit substrat est préférentiellement de la silice SiO_2 ou de l'alumine Al_2O_3.

7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène et à une température comprise entre 380 °C et 550 °C, pendant au moins 6 heures, pour un débit de gaz compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min et contenant en volume entre 90% et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène.

8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur.

9. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé gazeux hydrocarboné est présent sous une pression partielle comprise entre 5 torrs et 15 torrs, de préférence égale à 6 torrs.

10. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le ou les oxydes MO_3 sont déposés en couches atomiques sur

le matériau support avant d'être réduits en MO_2, cette réduction n'affectant pas le nombre de couches atomiques.

11. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que le nombre de couches atomiques de MO_2 présentes sur le matériau support est compris entre 1 et 8, et préférentiellement égal à 5.

12. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient de 5,4 % à 27 % en masse de MoO_3, soit l'équivalent de 4,8 % à 24 % en masse de MoO_2.

13. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient entre 6 % et 30 % en masse de WO_3, soit l'équivalent de 5,7 % à 28 % en masse de WO_2.

14. Procédé d'obtention d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- préparer un mélange mécanique d'un ou plusieurs oxydes MO_3 avec du TiO_2 ou du TiO_2 déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2, ledit mélange ayant une teneur en métal M comprise entre 5 % et 25 %, et préférentiellement égale à 22%,
- broyer le mélange obtenu à l'étape précédente, et
- réduire, de préférence à 460 °C, le ou les oxydes MO_3 ainsi déposés en oxydes MO_2 correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes MO_3.

15. Procédé d'obtention selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape de dépôt de l'oxyde ou des oxydes MO_3 se fait en mélangeant mécaniquement le ou les oxydes MO_3 broyés avec le TiO_2 ou le TiO_2 déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2.

16. Procédé d'obtention d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- laver le support brut, le sécher puis le calciner,
- broyer le solide obtenu, puis le tamiser,
- déposer l'oxyde ou les oxydes MO_3 sur le matériau support constitué par du TiO_2 ou du TiO_2 déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2, par imprégnation dudit matériau support avec une solution d'un ou plusieurs sels du métal M,
- calciner le produit obtenu pour donner lieu à la formation du ou des oxydes MO_3, et

- réduire, de préférence à 510 °C, le ou les oxydes MO_3 en oxydes MO_2 correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes MO_3.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que seules les particules de diamètre compris entre 80 µm et 400 µm sont conservées à l'issu du tamisage.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que l'imprégnation du ou des sels du métal M se fait pendant 2 à 4 heures, de préférence 3 heures, à une température comprise entre 50 °C et 90 °C, de préférence à 70 °C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que pour l'obtention de WO_3 puis WO_2 on utilise comme sel de tungstène, préférentiellement du $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5\ H_2O$.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que pour l'obtention de MoO_3 puis MoO_2 on utilise comme sel de molybdène, préférentiellement du $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que l'imprégnation du matériau support se fait à pH constant compris entre 1 et 4, de préférence à un pH égal à 2.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que la solution de sel de métal est en excès par rapport au support qui doit être imprégné, ledit excès étant évaporé après l'imprégnation dans une étuve à une température comprise entre 80 °C et 120 °C, de préférence à 100 °C, pendant 10 à 14 heures, de préférence pendant 12 heures.

23. Procédé d'obtention selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, caractérisé en ce que le nombre de couches atomiques d'oxyde(s) MO_3 déposées sur le matériau support est compris entre 1 et 8, et de préférence égal à 5.

24. Procédé d'obtention selon l'une quelconque des revendications 14 à 23, caractérisé en ce que le ou les métaux formant le ou les oxydes MO_2 sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.

25. Utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, éventuellement obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 24, caractérisé en ce que le catalyseur intervient dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques saturés, en particulier d'alcanes.

26. Utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, éventuellement obtenu par un procédé selon l'une

quelconque des revendications 14 à 24, caractérisé en ce que le catalyseur intervient dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation, d'hydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques mono ou poly-insaturés, en particulier d'alcènes ou d'alcynes.

compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min, et contenant en volume entre 90 % et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène. Dans ces conditions, l'activité catalytique apparaît à partir de 6 heures de réduction.

Dans un autre mode de réalisation, particulièrement pratique pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise, la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur. A titre d'exemples non limitatifs, de tels composés hydrocarbonés gazeux destinés à réagir avec ledit catalyseur peuvent être le méthyl-2 pentane, le n-heptane, le méthyl-4 pentène-1...

Egalement à titre d'exemple, le composé hydrocarboné gazeux peut être présent dans le mélange sous une pression partielle comprise entre 666,6 Pa (5 torrs) et 1999,8 Pa (15 torrs), de préférence égale à 799,9 Pa (6 torrs).

D'une manière avantageuse, le ou les oxydes MO_3 sont déposés en couches atomiques sur le matériau support avant d'être réduits en MO_2, cette réduction n'affectant pas le nombre de couches atomiques.

Pour obtenir les meilleurs résultats catalytiques possibles en termes de sélectivité et de conversion, le nombre de couches atomiques de MO_2 présentes sur le matériau support est compris entre 1 et 8, et préférentiellement égal à 5. Ceci correspond dans la pratique à des catalyseurs contenant de 5,4 à 27 % en masse de MoO_3, soit l'équivalent de 4,8 à 24 % en masse de MoO_2 ou entre 6 et 30 % en masse de WO_3, soit l'équivalent de 5,7 à 28 % en masse de WO_2.

Conformément à une première variante de réalisation, un catalyseur selon l'invention est obtenu par simple mélange mécanique de MO_3 et de TiO_2.

Ainsi, selon un premier procédé d'obtention conforme à la présente invention, on effectue les étapes suivantes consistant à :

- préparer un mélange mécanique d'un ou plusieurs oxydes MO_3 avec du TiO_2 ou du TiO_2 déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2, ledit mélange ayant une teneur en métal M comprise entre 5 % et 25%, et préférentiellement égale à 22 %,
- broyer le mélange obtenu à l'étape précédente, et
- réduire, de préférence à 460 °C, le ou les oxydes MO_3 ainsi déposés en oxydes MO_2 correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes MO_3.

De cette manière, l'étape de dépôt de l'oxyde ou des oxydes MO_3 se fait en mélangeant mécaniquement le ou les oxydes MO_3 broyés avec le TiO_2 ou

Bien entendu, un catalyseur à base de molybdène peut être obtenu sur le même schéma que celui utilisé dans l'exemple du catalyseur à base de tungstène.

Tests catalytiques

Afin d'évaluer les capacités des catalyseurs synthétisés, des tests catalytiques ont été effectués sur le bâti représenté schématiquement sur la figure 1, ce bâti servant également dans la réduction des oxydes.

Un hydrocarbure comme le méthyl-2 pentane a été utilisé comme molécule sonde pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise. La réaction a toujours été effectuée à 350 °C, excepté dans le cas où la réduction a eu lieu à une température inférieure : dans ce cas, la température de réaction était la température de réduction.

L'hydrocarbure éventuellement ajouté au flux d'hydrogène est injecté dans un piège réfrigéré à l'anisole fondant (-37,5 °C), ce qui permet d'assurer une pression partielle en hydrocarbure d'environ 666,6 Pa (5 torrs). Le flux d'hydrogène utilisé était de 0,03 l/min, de façon à assurer un temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur d'environ 6 minutes.

En sortie du réacteur, le mélange d'hydrogène et d'hydrocarbure est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en ligne. A cette fin, une colonne capillaire de 50 m de long et de 0,53 mm de diamètre intérieur a été employée. Celle-ci est éluée à l'hélium (0,00122 l/min, soit une vitesse linéaire de 0,0927 m/s), la phase stationnaire étant constituée de diméthylpolysiloxane.

Le programme de température appliqué à la colonne comprend un premier palier de 20 mn à 35 °C, suivi d'une montée en température linéaire à raison de 25 °C/min, puis un troisième palier à 110 °C pendant 30 min.

Le chromatographe utilisé est muni d'un détecteur à ionisation de flamme, alimenté par un mélange air/hydrogène, et stabilisé à 200 °C, alors que l'injecteur est maintenu à 150 °C.

Le spectre obtenu par CPG est ensuite dépouillé afin de permettre le calcul des distributions des produits, de la sélectivité et de l'activité, ainsi que des vitesses de réaction.

Etude des catalyseurs C1 et C2 obtenus par mélange mécanique (teneurs en tungstène correspondant à une monocouche de WO_3 sur TiO_2)

L'étude du comportement des catalyseurs, auxquels ont été appliqués des paliers d'une heure à des températures croissantes, montre qu'une activité significative n'est observable qu'à une température de réduction de 460 °C. Les catalyseurs ont donc été étudiés en fonction du temps de réduction à 460 °C. Les

courbes de la figure 2 rassemblent l'essentiel des résultats concernant le catalyseur avant et après calcination pendant 12 h à 500 °C.

La figure 2 montre également l'influence de l'étape de calcination dans la préparation du catalyseur, qui est responsable d'une baisse de l'activité pour des temps de réduction importants. Toutefois, les deux catalyseurs C1 et C2 présentent une sélectivité en isomérisation très élevée proche de 90 %.

Etude du catalyseur supporté C3 (dépôt de l'équivalent d'une monocouche de WO_3), obtenu par imprégnation à pH non contrôlé.

Comme dans les cas précédents, le catalyseur a tout d'abord été soumis à des paliers d'une heure à des températures croissantes. Le catalyseur a ainsi été testé dans une gamme de températures, variant de 380 °C à 700 °C. Toutefois, les inventeurs n'ont pas relevé de valeurs de conversion comparables à celles obtenues pour le catalyseur C4 étudié ci-après.

A ce sujet il convient d'observer que le fait d'opérer à des températures aussi élevées que 700 °C peut conduire à l'obtention de TiO_2 sous forme rutile.

Etude du catalyseur supporté C4, obtenu par imprégnation à pH contrôlé et évaporation de l'excès de solution.

Des tests (cf. figure 3) ont aussi été réalisés sous flux d'hydrogène, sur 50 mg de catalyseur, et en imposant une pression partielle de méthyl-2 pentane (molécule sonde) de 893,3 Pa (6,7 torrs). La température de réaction de départ était de 350 °C. Dans un premier temps, l'évolution de la surface en fonction du temps de réduction jusqu'à 2400 minutes a été étudiée. Sur la figure 3, certains points de mesure correspondent à une température de réduction différente de 460 °C, cette température étant alors reportée sur le graphique.

Dans un deuxième temps, l'activité lors de paliers successifs, à des températures décroissantes de 510 °C à 250 °C a été mesurée.

Par ailleurs, l'activité du catalyseur C4 a également été testée à différents stades du processus, pour l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 (cf. tableau 4).

Lorsque la charge métallique est portée à 22 % de tungstène, soit l'équivalent de cinq couches atomiques (catalyseur C4), les valeurs observées sont respectivement de 8 % et 95 %, pour la conversion et la sélectivité. A charge métallique égale, l'imprégnation du support à pH acide permet d'augmenter la valeur de la conversion.

De plus, il est possible d'atteindre toutes les valeurs de conversion entre 0 et 75 %, en faisant varier la température de réaction entre 300 et 510 °C.

Feuille rectifiée

REVENDICATIONS

1. Catalyseur bifonctionnel polyvalent, caractérisé en ce qu'il contient, sur un support en TiO_2, un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type MO_2 obtenus par réduction du ou des oxydes MO_3 correspondants.

2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les métaux formant le ou les oxydes MO_2 sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.

3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de tungstène WO_2.

4. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de molybdène MoO_2.

5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ou les oxydes métalliques MO_3 réduits en MO_2 sont déposés sur un support en TiO_2 lui-même déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de TiO_2.

6. Catalyseur selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit substrat est préférentiellement de la silice SiO_2 ou de l'alumine Al_2O_3.

7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène et à une température comprise entre 380 °C et 550 °C, pendant au moins 6 heures, pour un débit de gaz compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min et contenant en volume entre 90% et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène.

8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur.

9. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé gazeux hydrocarboné est présent sous une pression partielle comprise entre 666,6 Pa et 1999,8 Pa, de préférence égale à 799,9 Pa.

10. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le ou les oxydes MO_3 sont déposés en couches atomiques sur

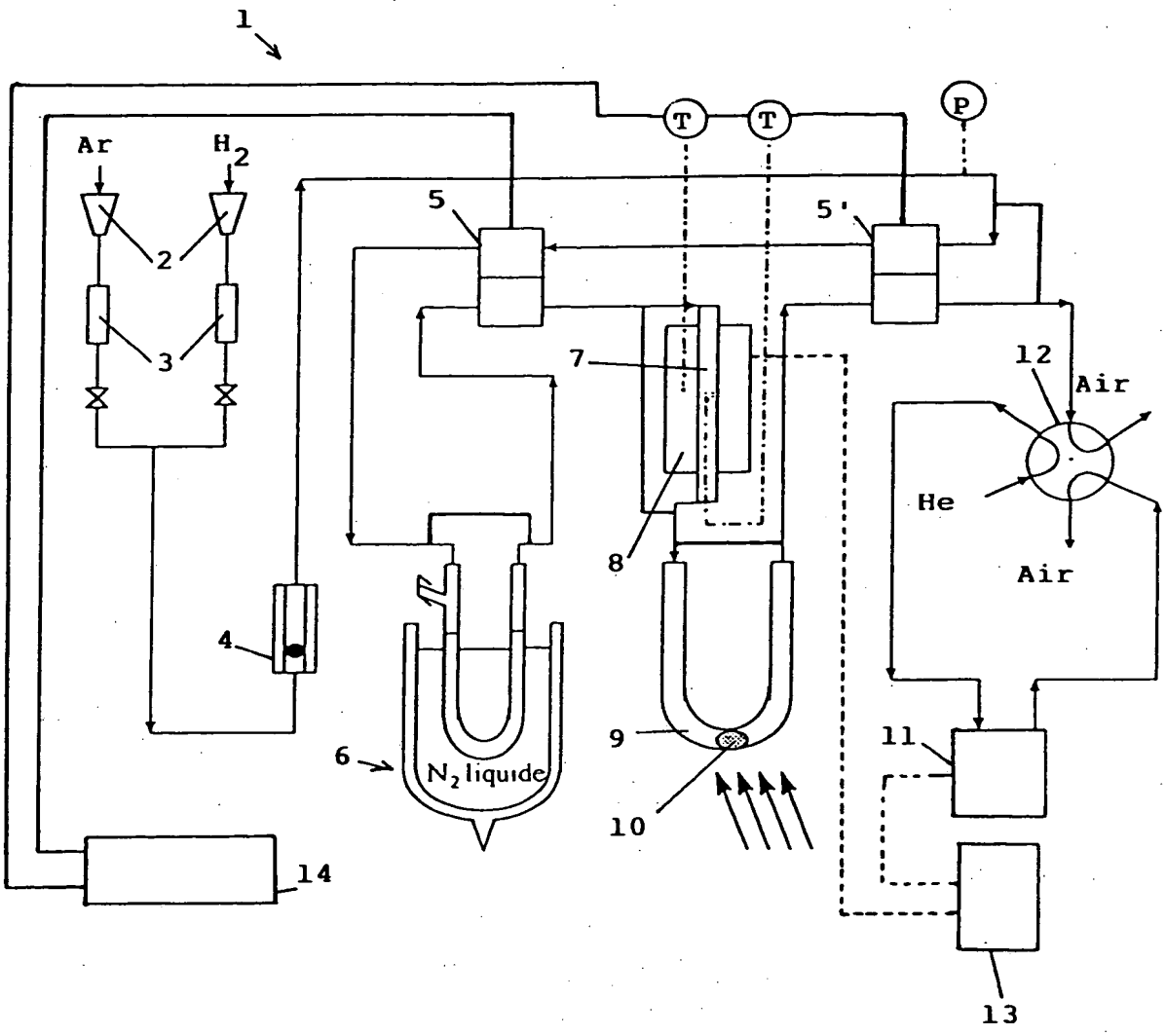


FIGURE 1

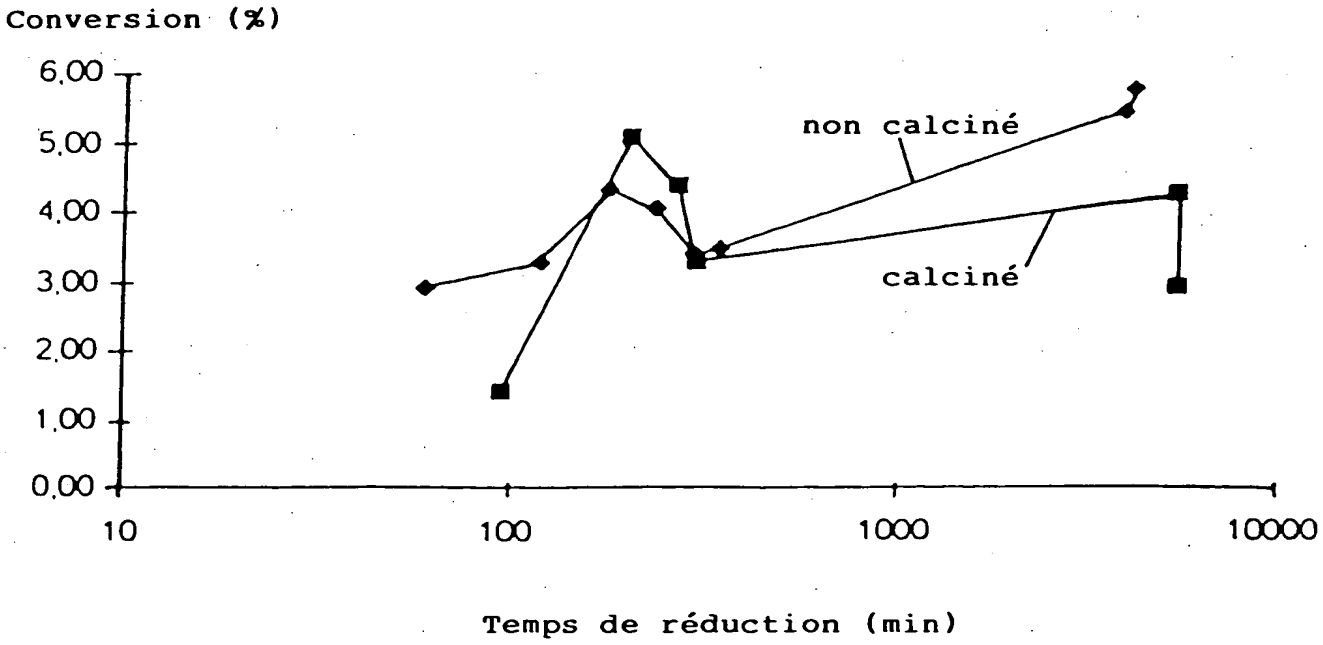


FIGURE 2

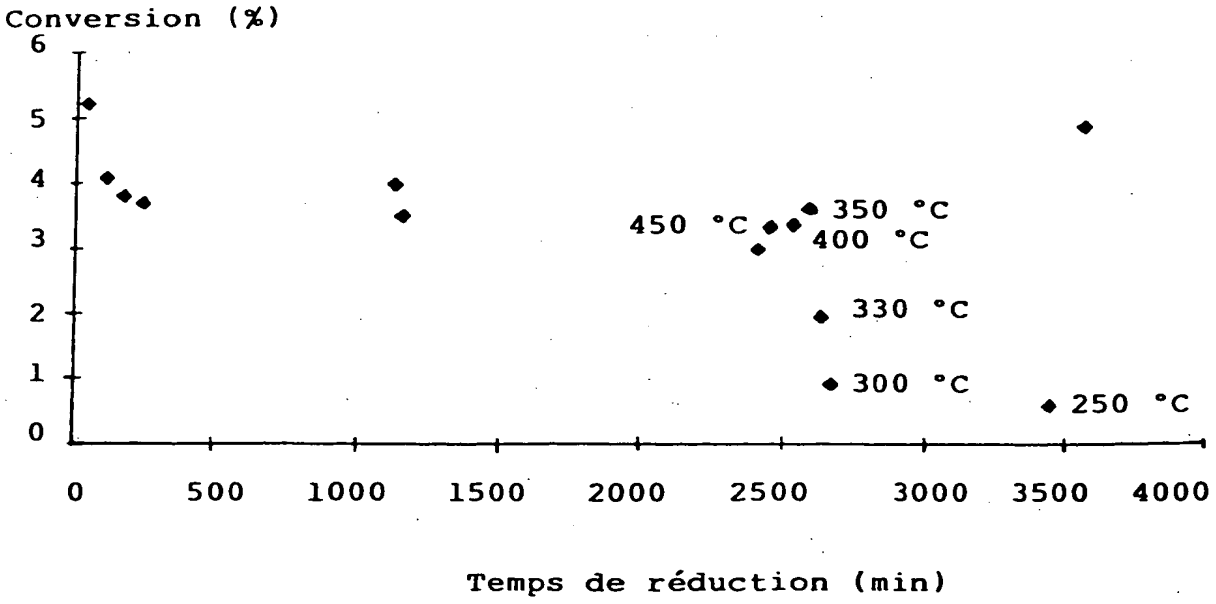


FIGURE 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)